

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-331690

(P2000-331690A)

(43) 公開日 平成12年11月30日 (2000.11.30)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 M 8/02

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02

テ-マコ-ト*(参考)

B 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-142735

(22) 出願日 平成11年5月24日 (1999.5.24)

(71) 出願人 000219576

東海カーボン株式会社

東京都港区北青山1丁目2番3号

(72) 発明者 稲田 一郎

東京都港区北青山1丁目2番3号 東海カーボン株式会社内

(72) 発明者 佐藤 弥

東京都港区北青山1丁目2番3号 東海カーボン株式会社内

(74) 代理人 100071663

弁理士 福田 保夫 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用セパレータの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 生産性の高い射出成形法による燃料電池用セパレータの製造方法を提供する。

【解決手段】 平均粒子径50 μ m以下、最大粒子径250 μ m以下の黒鉛粉末100重量部と数平均分子量100~400のフェノール樹脂15~30重量部とを混合し、混合物を粉砕、篩分けして調製した粒度0.1~5mmの整粒を30~180℃の温度に調整しながら、100~200℃の温度に加熱された金型に射出成形し、成形体を加熱硬化する製法。及び、平均粒子径50 μ m以下、最大粒子径250 μ m以下の黒鉛粉末100重量部と数平均分子量100~400のフェノール樹脂15~30重量部とを混合し、混合物を造粒機により造粒、篩分けして調製した粒度0.1~5mmの整粒を30~180℃の温度に調整しながら、100~200℃の温度に加熱された金型に射出成形し、成形体を加熱硬化する製法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒子径 $50\mu\text{m}$ 以下、最大粒子径 $250\mu\text{m}$ 以下の黒鉛粉末100重量部と数平均分子量100～400のフェノール樹脂15～30重量部とを混合し、混合物を粉碎、篩分けして調製した粒度0.1～5mmの整粒を $30\sim 180^{\circ}\text{C}$ の温度に調整しながら、 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度に加熱された金型に射出成形し、成形体を加熱硬化することを特徴とする燃料電池用セパレータの製造方法。

【請求項2】 平均粒子径 $50\mu\text{m}$ 以下、最大粒子径 $250\mu\text{m}$ 以下の黒鉛粉末100重量部と数平均分子量100～400のフェノール樹脂15～30重量部とを混合し、混合物を造粒機により造粒、篩分けして調製した粒度0.1～5mmの整粒を $30\sim 180^{\circ}\text{C}$ の温度に調整しながら、 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度に加熱された金型に射出成形し、成形体を加熱硬化することを特徴とする燃料電池用セパレータの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は燃料電池用セパレータ、特に固体高分子型燃料電池用セパレータの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】固体高分子型燃料電池はパーフルオロカーボンスルホン酸などのイオン交換膜からなる固体高分子の電解質膜と、その両側に設けた2つの電極とそれぞれの電極に水素などの燃料ガスあるいは酸素などの酸化剤ガスを供給するガス供給溝を設けたセパレータなどからなる単セルを積層したスタック、及びその外側に設けた2つの集電体から構成されている。電解質部分に高性能の高分子電解質膜を使用している関係で作動温度が $80\sim 100^{\circ}\text{C}$ と低いにも拘わらず高出力の発電が可能である。

【0003】このセパレータには、燃料ガスと酸化剤ガスとを完全に分離した状態で電極に供給するために高度のガス不透透性が要求され、また発電効率を高くするために電池の内部抵抗を小さくするために導電性が高いことが必要である。更に、電池反応に伴う発熱を効率よく放散させ、電池内温度分布を均一化するために高い熱伝導性や長期耐久性の確保のために優れた耐蝕性を備えるなどの材質特性が必要とされている。

【0004】これらの要求特性を満たす材料として、緻密質の炭素質系材料が用いられており、例えば、特開平10-40938号公報には熱膨張黒鉛粉末または鱗片状の天然黒鉛粉末に、主として粒径が $5\mu\text{m}$ 以上で $200\mu\text{m}$ 以下である球状または塊状の炭素粉末を混合する工程と、該工程による混合物を成形する工程とを備える燃料電池用セパレータの製造方法、及び、球状または塊状の炭素粉末に所定の樹脂よりなるバインダを被覆する工程と、熱膨張黒鉛粉末または鱗片状の天然黒鉛粉末

に、上記バインダの被覆がなされた炭素粉末を混合する工程と、該工程による混合物を成形する工程とを備える燃料電池用セパレータの製造方法、が開示されている。

【0005】また、本出願人は、最大粒径 $125\mu\text{m}$ 以下の炭素質粉末に結合材を加えて加熱混練後CIP成形し、次いで焼成、黒鉛化して得られた平均気孔径 $10\mu\text{m}$ 以下、気孔率20%以下の等方性黒鉛材に熱硬化性樹脂液を含浸、硬化処理する固体高分子型燃料電池用黒鉛部材の製造方法（特開平8-22241号公報）を開発提案した。

【0006】更に本出願人は、平均粒子径 $50\mu\text{m}$ 以下、最大粒子径 $100\mu\text{m}$ 以下、アスペクト比3以下の黒鉛粉末60～85重量%に不揮発分60%以上の熱硬化性樹脂15～40重量%を加えて加圧混練し、混練物を粉碎して型に充填し減圧脱気したのち加圧成形し、成形体を所定形状に加工した後 $150\sim 280^{\circ}\text{C}$ の温度で加熱硬化する、あるいは $150\sim 280^{\circ}\text{C}$ の温度で加熱硬化した後所定形状に加工することを特徴とする固体高分子型燃料電池用セパレータ部材の製造方法（特願平10-188800号）、炭素粉末とバインダー樹脂の混合物粉末を金型に装入して加圧成形する燃料電池用セパレータの製造方法において、混合物粉末中のバインダー樹脂の割合を40重量%以下とし、混合物粉末を40メッシュ以下に粉碎、篩分けした後、該混合粉末を、溝部を形成するための突条部を備え、該突条部が曲面状に形成された金型に装入して予圧し、予圧後に金型を開放して揮発分および残留空気を除いた後、所定圧で成形を行い、予圧工程および成形工程中における金型内の温度差を 10°C 以内に制御することを特徴とする燃料電池用セパレータの製造方法（特願平10-188801号）を開発した。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】一般的に、モールド成形法によって成形する場合、予めガス供給溝をセパレータに賦形するニアネットシェイプ成形が難しい欠点があり、燃料ガスあるいは酸化剤ガスを供給するための通路となるガス供給溝は、後処理的に機械加工して形成することとなる。

【0008】更に、モールド成形法は生産性が低く、コスト高となる難点がある。一方、射出成形法は寸法精度に優れ、生産性が高く、高能率で生産することができるが、成形時に成形原料に流動性を保持させるために、バインダーとなる熱硬化性樹脂の配合量を多くする必要が生じ、また射出成形温度を高温に設定することが好ましい。

【0009】しかしながら、熱硬化性樹脂の配合量を上げると導電性が低下し、熱伝導性も低くなる問題があり、また射出成形温度を高く設定すると、成形の過程で熱硬化性樹脂の硬化反応が進み易く、流動性が低下して成形トラブルを生じる問題がある。

【0010】そこで、本発明者らは射出成形時に生じる

これらの問題点を解消するために、鋭意研究を進めた結果、熱硬化性樹脂としてフェノール樹脂を用い、その分子量を特定するとともに配合割合を最適化し、更に原料混合物を整粒して特定粒度の原料を用いることによって、導電性を損なうことなく流動性が保持できることを見出した。本発明はこの知見に基づいて開発されたものであって、その目的とする解決課題は、生産性の高い射出成形法による燃料電池用セパレータの製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するための本発明の第1の発明に係る燃料電池用セパレータの製造方法は、平均粒子径 $50\mu\text{m}$ 以下、最大粒子径 $250\mu\text{m}$ 以下の黒鉛粉末100重量部と数平均分子量100～400のフェノール樹脂15～30重量部とを混合し、混合物を粉碎、篩分けして調製した粒度0.1～5mmの整粒を $30\sim 180^\circ\text{C}$ の温度に調整しながら、 $100\sim 200^\circ\text{C}$ の温度に加熱された金型に射出成形し、成形体を加熱硬化することを構成上の特徴とする。

【0012】また、第2の発明に係る燃料電池用セパレータの製造方法は、平均粒子径 $50\mu\text{m}$ 以下、最大粒子径 $250\mu\text{m}$ 以下の黒鉛粉末100重量部と数平均分子量100～400のフェノール樹脂15～30重量部とを混合し、混合物を造粒機により造粒、篩分けして調製した粒度0.1～5mmの整粒を $30\sim 180^\circ\text{C}$ の温度に調整しながら、 $100\sim 200^\circ\text{C}$ の温度に加熱された金型に射出成形し、成形体を加熱硬化することを構成上の特徴とする。

【0013】

【発明の実施の形態】燃料電池用のセパレータは、厚さ1～3mm程度の板状体に加工され、その表裏両面には燃料ガスあるいは酸化剤ガスを供給するための、通常、深さ0.5～1mmのガス供給溝が形成されている。したがって黒鉛粉末の粒径が大きいと、これらの加工時に黒鉛粒子の脱落などが起こって気孔空隙が形成され、ガス不透過性が低下したり電池内を汚染することとなり、電池性能が損なわれる。

【0014】また、黒鉛粉末の粒径が大きくなると、硬化時に大粒でクラックが生じ易くなり、セパレータとした場合にガスリークが発生する原因となる。そのため、黒鉛粉末は平均粒子径 $50\mu\text{m}$ 以下、最大粒子径 $250\mu\text{m}$ 以下のものが用いられる。しかしながら、黒鉛粉末の粒子径が小さくなると黒鉛粉末の表面を濡らすために費やされるフェノール樹脂量が相対的に多くなるためにバインダーとしての機能が低下し、強度低下を招くこととなる。また、バインダー量を増やせば電気抵抗が増大することになるので、好ましくは平均粒子径が1～ $50\mu\text{m}$ の黒鉛粉末が用いられる。なお、ここでいう黒鉛とは人造黒鉛、天然黒鉛、膨張黒鉛などを指す。

【0015】フェノール樹脂は黒鉛粉末のバインダーと

して機能し、数平均分子量が100～400のものが用いられる。数平均分子量が100未満では成形時の流動性は良好であるが硬化時に多量のガスを発生することとなり、硬化成形体に気孔が生じ易く、クラックも発生する。また、硬化反応に長時間を要することになるので生産性も低下することとなる。しかしながら、数平均分子量が400を越えると流動性の低下が大きくなり良好な成形体を得難くなる。なお、数平均分子量は高速液体クロマトグラフィーを用いて凝固点降下法により測定した値である。

【0016】黒鉛粉末とフェノール樹脂は、黒鉛粉末100重量部に対してフェノール樹脂15～30重量部の量比で配合し、加圧式ニーダー、二軸スクリュウ式ニーダーなどの適宜な混練機で均一な混合物を作製する。フェノール樹脂の配合量は黒鉛粉末の大きさとも関連するが、配合量が15重量部を下回ると均一な混合物の作製が難しく、バインダー機能も小さくなるので、良好な成形体を得ることが困難となりガス不透過性も低下する。一方、配合量が30重量部を上回ると硬化樹脂成形体の電気抵抗が増大するために、セパレータとして十分な導電性を付与することが困難となる。なお、フェノール樹脂の配合量はフェノール樹脂の不揮発分を基に算出して求め、不揮発分はJIS K6909に基づき大気中で 70°C の温度に2時間保持した後の残分をいう。

【0017】本発明の第1の発明は、このようにして作製した黒鉛粉末とフェノール樹脂との混合物を粉碎し、篩分けして調製した粒度0.1～5mmの整粒を原料として使用する。このような整粒を原料とするのは射出成形性を向上させるためであり、粒度が0.1mm未満の微粒、あるいは5mmを越える粗粒、では射出量が安定せず、寸法精度が優れ、均質で緻密な成形体を連続して作製することが困難である。なお、混合物は予め乾燥して揮発性成分を除去したのち、粉碎し、整粒することが好ましい。

【0018】この射出成形用の原料粒子を $30\sim 180^\circ\text{C}$ の温度に調整しながら、 $100\sim 200^\circ\text{C}$ の温度に加熱した金型に射出成形する。原料粒子の予熱温度が 30°C 未満、金型温度が 100°C 未満の場合には、流動性が充分でないので射出成形性が低下して均質、緻密な成形体、特に複雑形状の成形体を連続して作製することが困難となる。一方、予熱温度が 180°C を越え、金型温度が 200°C を越えるとフェノール樹脂の硬化反応が少しずつ進行するために射出成形性が低下し、同様に均質、緻密な成形体、特に複雑形状の成形体を連続して作製することが困難になる。

【0019】本発明の第2の発明は、黒鉛粉末とフェノール樹脂との混合物を造粒機により造粒し、篩分けして調製した粒度0.1～5mmの整粒を原料として射出成形を行うものである。造粒機としては、回転ドラム型、パン型などの転動造粒機が用いられる。このような整粒を

原料とするのは第1の発明と同じ理由からであり、射出成形性の向上を図るためである。すなわち、原料の粒度が0.1mm未満の微粒、あるいは5mmを越える粗粒、では均質で緻密な成形体を連続して作製することが困難なためである。なお、混合物を造粒した造粒物は乾燥して揮発性成分を除去して原料とすることが好ましい。この射出成形用の原料粒子は、第1の発明と同様に30～180℃の温度に調整しながら、100～200℃の温度に加熱した金型に射出成形される。

【0020】このようにして射出成形により作製した成形体は、150～280℃の温度に加熱してフェノール樹脂を硬化することにより黒鉛粉末とフェノール樹脂硬化成形体からなる燃料電池用のセパレータが製造される。したがって、生産能率の高い射出成形法によって効率良く燃料電池用セパレータの製造が可能となる。

【0021】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と対比して説明する。

【0022】実施例1～2、比較例1～2

平均粒子径および最大粒子径の異なる黒鉛粉末100重量部に、数平均分子量の異なるレゾール型フェノール樹脂を異なる量比で配合し、混練機で充分に混合した。得られた混合物を真空乾燥により揮発性成分を除去した後、奈良式粉碎機(M-3型)で粉碎し、篩分けして粒度の異なる整粒を調製して成形用の原料とした。

【0023】この成形用原料を用いて、原料の予熱温度および金型温度を変えて射出成形を行い、次いで200℃に加熱してフェノール樹脂を硬化し、縦100mm、横100mm、厚さ2mmの板状成形体を作製した。更に、板状成形体の表裏両面に溝加工を施して、互いに直交する方向に幅1mm、深さ0.5mm、長さ70mmの溝をそれぞれ35本づつ形成した。このようにして作製した溝付き板状成形体の製造条件を対比して表1に示した。

【0024】

【表1】

	黒鉛粉末			フェノール樹脂		整粒の粒度		射出成形	
	平均粒子径 (μm)	最大粒子径 (μm)	重量部	数平均分子量	樹脂分重量部 #1	最小 (mm)	最大 (mm)	原料温度 (℃)	金型温度 (℃)
実施例1	30	180	100	280	28	0.11	1.4	90	180
実施例2	45	230	100	370	28	0.50	4.0	60	160
比較例1	30	180	100	280	28	0.07	1.4	90	180
比較例2	30	180	100	280	28	0.11	5.7	90	180

注：#1 フェノール樹脂重量部は不揮発分としての重量部

【0025】このようにして作製した板状成形体の外観検査およびガス透過度を測定したのち、サンプル(2×10×80mm)を切り出して電気抵抗および曲げ強さを測定し

た。得られた結果を表2に示した。

【0026】

【表2】

	ガス透過度 (cc/cm ² min)	電気抵抗 (Ωcm)	曲げ強さ (kgf/cm ²)	外観検査
実施例1	10 ⁻⁸ 以下	0.028	630	良好
実施例2	10 ⁻⁸ 以下	0.032	600	良好
比較例1	10 ⁻⁸	0.029	480	粗部有り
比較例2	10 ⁻⁸	0.032	450	粗部有り

【0027】実施例3～5、比較例3～11
平均粒子径および最大粒子径が異なる黒鉛粉末100重

量部に、数平均分子量の異なるレゾール型フェノール樹脂を異なる量比で配合し、混練機で充分に混合した。得

られた混合物を回転ドラム型造粒機に入れて転動造粒したのち、篩分けして粒度の異なる整粒を調製し、整粒を真空乾燥により揮発性成分を除去して成形用の原料とした。

【0028】この成形用原料を用いて、原料の予熱温度および金型温度を変えて射出成形を行い、次いで200℃に加熱してフェノール樹脂を硬化して、縦100mm、

横100mm、厚さ2mmの板状成形体を作製した。更に、板状成形体の表裏両面に溝加工を施して、互いに直交する方向に幅1mm、深さ0.5mm、長さ70mmの溝をそれぞれ35本ずつ形成した。このようにして作製した溝付き板状成形体の製造条件を対比して表3に示した。

【0029】

【表3】

	黒鉛粉末			フェノール樹脂		整粒の粒度		射出成形	
	平均粒子径 (μm)	最大粒子径 (μm)	重量部	数平均分子量	樹脂分重量部 *1	最小 (mm)	最大 (mm)	原料温度 (℃)	金型温度 (℃)
実施例3	10	100	100	180	18	0.25	2.0	170	190
実施例4	30	180	100	280	28	0.11	1.4	90	180
実施例5	45	230	100	370	28	0.50	4.0	60	160
比較例3	60	400	100	280	28	0.11	1.4	90	180
比較例4	30	400	100	130	18	0.25	2.0	170	190
比較例5	30	180	100	500	28	0.50	4.0	60	160
比較例6	10	100	100	180	13	0.25	2.0	170	190
比較例7	10	100	100	370	33	0.50	4.0	60	160
比較例8	30	180	100	280	28	0.07	1.4	90	180
比較例9	30	180	100	280	28	0.11	5.7	90	180
比較例10	10	100	100	180	18	0.25	2.0	190	200
比較例11	45	230	100	370	28	0.50	4.0	40	220

注：*1 フェノール樹脂重量部は不揮発分としての重量部

【0030】このようにして作製した板状成形体の外観検査およびガス透過度を測定したのち、サンプル(2×10×80mm)を切り出して電気抵抗および曲げ強さを測定し

た。得られた結果を表4に示した。

【0031】

【表4】

	ガス透過度 (cc/cm ² min)	電気抵抗 (Ωcm)	曲げ強さ (kgf/cm ²)	外観検査
実施例3	10 ⁻⁸ 以下	0.012	500	良好
実施例4	10 ⁻⁸ 以下	0.030	650	良好
実施例5	10 ⁻⁶ 以下	0.025	500	良好
比較例3	10 ⁻⁸ 以下	0.015	350	良好
比較例4	10 ⁻³	0.047	400	粗部有り
比較例5	10 ⁻³	0.035	500	粗部有り
比較例6	10 ⁻³	0.051	430	粗部有り
比較例7	10 ⁻⁸ 以下	0.110	670	良好
比較例8	10 ⁻²	0.021	450	粗部有り
比較例9	10 ⁻³	0.025	470	粗部有り
比較例10	※2	※2	※2	※2
比較例11	10 ⁻³	0.050	300	膨れ有り

注：※2 射出成形過程でラインの一部が閉塞し、成形不能

【0032】本発明の請求項1を満たす実施例1、2では、外観良好でガス透過度が低く電気抵抗が低く曲げ強さが強いセパレータとして好適な成形体を得られた。また、本発明の請求項1の条件を外れる比較例1、2ではガス透過度が高く、曲げ強さも低下した。更に、本発明による請求項2を満足する実施例3～5においても、外観良好でガス透過度が低く電気抵抗が低く曲げ強さが強いセパレータとして好適な成形体を得られた。また、本発明の条件を外れる比較例3～11では以下のような不具合が生じた。

- ・比較例3では黒鉛粉の平均粒子径および最大粒子径が大きく、曲げ強さが低下した。
- ・比較例4では最大粒子径が大きく、ガス透過度が大きくなった。
- ・比較例5ではフェノール樹脂の分子量が大きく、成形体に粗な部分が生じガス透過度が大きくなった。
- ・比較例6では樹脂重量部数が少なく、成形体に粗な部分が生じガス透過度も大きくなった。
- ・比較例7では樹脂重量部数が大きく、ガス透過度および曲げ強度が良好であるものの電気抵抗が高くなった。

・比較例8、9では整粒の粒度範囲が外れ、射出量が不安定なため粗な部分を有する成形品やバリの多い成形品であった。

・比較例10では原料温度が高く、射出成形過程で硬化反応が進みラインの一部が閉塞し成形不能であった。

・比較例11では金型温度が高く、成形体に膨れが生じまた曲げ強さも小さくなった。

【0033】

【発明の効果】本発明は、数分子のフェノールが重合した程度の分子量の小さなフェノール樹脂（レゾール型）の数平均分子量を特定するとともに黒鉛粉末との配合割合を最適化し、更に原料混合物を整粒した特定粒度の原料を用いることによって、樹脂量が少ない領域でも優れた流動性を保持し、射出成形が可能である。また、配合樹脂量が相対的に少ないので導電性が損なわれることなく、ガス不透過性および材質強度が高く、優れた性能を備えた燃料電池用セパレータを製造することができる。したがって、射出成形による量産化が可能となり、生産性の向上、コスト低減化を図ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 原 義之
東京都港区北青山一丁目2番3号 東海カ
ーボン株式会社内

Fターム(参考) 5H026 AA06 BB00 BB01 BB06 BB08
EE06 EE18 HH01 HH05 HH08